

ノ ー ト

## クラウンエーテルを用いるイオン対抽出によるクロム(III)と クロム(VI)の分離定量

山本 充巨\*, 本浄 高治®\*

### Separation of chromium(VI) and chromium(III) with crown ether by means of ion-pair extraction

Mitsuo YAMAMOTO and Takaharu HONJO\*

\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received 24 May 2001, Accepted 29 June 2001)

A new method for the separation of chromium(VI) and chromium(III) with dicyclohexyl 18-crown-6 (DC18C6) in 1,2-dichloroethane was developed by means of solvent extraction. In this process,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  as  $\text{HCrO}_4^-$  was extracted as an ion-pair complex with the potassium-crown ether complex cation in the organic phase within 1 min. The extracted species was ascertained to be  $[\text{K}(\text{DC18C6})]^+ \cdot [\text{HCrO}_4]^-$ . When mixtures of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  and  $\text{Cr}^{\text{III}}$  were extracted under the optimum condition,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  alone was extracted quantitatively, whereas  $\text{Cr}^{\text{III}}$  remained in the aqueous phase. After extraction,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  in the organic phase was quantitatively back-extracted by a 0.1 M  $\text{NH}_3$  solution. Then, each of the concentrations of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  and  $\text{Cr}^{\text{III}}$  could be determined by means of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Cations, such as iron(III), zinc(II) and cadmium(II), interfered with this extraction. The present method was applied to recover  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  trace in the presence of  $\text{Cr}^{\text{III}}$  in real samples, and clarified to be applicable to  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  determination in natural water samples.

**Keywords** : chromium(VI); chromium(III); dicyclohexyl-18-crown-6; ion-pair extraction; separation.

## 1 緒 言

クロム(VI)は毒性が強く、水質汚濁防止法に定める許容限界が0.5 ppmであるため、環境中のクロム(VI)の濃度を常時監視する必要がある。しかし環境中にはクロム(VI)とクロム(III)が共存するため、クロム(VI)の濃度を定量する場合、クロム(VI)とクロム(III)を分離しなければならぬ。

従来、クロム(VI)とクロム(III)の分離には、鉄による共沈法が用いられてきた<sup>1)</sup>。しかし、鉄はクロムの定量を妨害することが知られているため<sup>2)3)</sup>、鉄の汚染を生じない分離法が望ましい。クラウンエーテルを用いるクロム

(VI)のイオン対抽出挙動について報告されているが<sup>4)~6)</sup>、実試料でのクロム(III)との分離定量は検討されていない。

本研究はクラウンエーテルを用いるクロム(VI)の最適抽出条件、及び環境水中のクロム(VI)とクロム(III)の実用的な抽出分離定量の可能性を調べた。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

pHの測定には、堀場製pHメーターF-12型を使用した。抽出における振り混ぜの操作には大洋製レシプロ式シェーカーSR-II型を、抽出後の分相にはトミー製遠心分離器L-100型を使用した。クロムの濃度測定には島津製誘導結合プラズマ発光分光分析装置ICPS-1000 III型を使用し、クロム(VI)の濃度測定には島津製紫外可視分光光度計

\* 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町

UV-160型を使用した。

## 2・2 試薬

クロム(VI)標準溶液は石津製薬製原子吸光分析用の1000 ppm Cr(VI)標準試薬を水で100 ppmに希釈して用いた。クロム(III)標準溶液は和光純薬製硝酸クロム(III)九水和物を1.0 M硝酸に溶解して100 ppm Crに調製したものを用いた。ジシクロヘキシル18-クラウン-6(DC18C6)はMerck製(>98%)を、1,2-ジクロロエタンは片山化学製(特級)をそのまま使用した。塩化カリウムは関東化学製(Cica 1級)を、硫酸は片山化学製(精密分析用)を、アンモニアは片山化学製(試薬特級, 28%)をそれぞれ使用した。その他の試薬に関しても分析試薬級を用いた。本研究で使用した水はすべて蒸留し、イオン交換樹脂に通した水を使用した。

## 2・3 操作

100 ppmのクロム(VI)標準溶液とクロム(III)標準溶液を、それぞれ4 mlと2 M塩化カリウム水溶液5 ml, 5 M硫酸を0.4 mlを混合し、全量を20 mlとした。このうち10 mlを50 mlの共栓付き遠心管に入れ、有機相としてDC18C6の1,2-ジクロロエタン溶液(0.01 M)を同量加え、振り混ぜ機で5分間振り混ぜることで抽出を行った。遠心分離機により2000 rpmで5分間遠心し、両相の分離を良くした。逆抽出は、有機相のうち9 mlを別の遠心管に移し、これに0.1 Mアンモニア水溶液を同量加え、5分間振り混ぜることで行った。最適の分離条件はFig. 2に示す。

正抽出後の水相と逆抽出後の水相は、それぞれ0.1 M硫酸酸性水溶液となるように調製し、ICP-AES(測定波長267.716 nm, 定量範囲0.02~4 ppm<sup>1)</sup>)を用いて定量した。また、クロムのスペシエーションのためのクロム(VI)の定量には、文献<sup>17)</sup>に従って、2.5%(w/v)ジフェニルカルバジド-エタノール溶液を加え、発色の後、吸光度計(測定波長540 nm, 定量範囲2~50 ppm)を用いて定量した。

## 3 結果と考察

### 3・1 クロム(VI)のイオン対抽出

クロム(VI)とクロム(III)の抽出分離は、クロム(VI)のクラウンエーテルによるイオン対抽出に基づいて行われるため、その最適条件と抽出組成を検討した。

最適条件はクロム(0.05~50 ppm)抽出におけるpH, カリウムイオンの濃度, 有機相の種類と濃度の影響について検討した。その結果、水相のpHは0.5~3, カリウムイオンが0.05 M以上, 有機相に関しては、6種の溶媒(ベンゼン, クロロホルム, *o*-ジクロロベンゼン, 1,2-ジク

ロロエタン, ニトロベンゼン)の中では1,2-ジクロロエタン, クラウンエーテルは、5種(15-クラウン-5, 18-クラウン-6, ジベンゾ 18-クラウン-6, DC18C6, ジベンゾ 24-クラウン-8)の中ではDC18C6が最適であり、0.001 M以上でクロム(VI)を定量的に抽出することができた。pH 1.0においてクロム(VI)を定量的に抽出するために必要な時間(0~10分)を検討したが、30秒以内に定量的に抽出できることを確認した。

抽出化学種の組成は、 $\log D$ -pH,  $\log D$ - $\log [K^+]$ 及び $\log D$ - $\log [DC18C6]_{org}$ の各々のプロットより確認した。これらのプロットの傾きが、それぞれ-1.0, 1.2, 1.0となったので、プロトン, カリウムイオン, DC18C6が各々一つずつの割合で関与することが分かった。

クロム(VI)は、pH 4以下の酸性条件下において、 $HCrO_4^-$ として存在するため<sup>8)</sup>, カリウム-クラウンエーテル陽イオンとのイオン対を形成する。また、上述の結果と併せて考察すると、抽出化学種は $[K(DC18C6)]^+ \cdot [HCrO_4]^-$ であると考えられる。

抽出したクロム(VI)はアルカリ性水溶液と共に振り混ぜることで、定量的に逆抽出することができる。これはpHがアルカリ性に移行することにより、クロム(VI)の化学種が $CrO_4^{2-}$ に変化するためと考えられる。本研究では取り扱いの容易さと再現性を考慮して、0.1 Mアンモニア水溶液を用いることにした。この条件を用いることで、クロム(VI)を5分以内で定量的に逆抽出できることも確認した。

正逆抽出中のクロム(VI)は、正抽出では0.87%, 逆抽出では0.59%がクロム(III)に還元される。また、正抽出では水相10 mlに対して有機相5 ml, 逆抽出は有機相5 mlに対して水相1 mlでも、定量的に抽出を行えることが分かった。

### 3・2 クロム(VI)とクロム(III)の分離

この抽出系におけるクロム(VI)とクロム(III)の抽出曲線をFig. 1に示す。この条件においてクロム(VI)はpH 3以下において定量的に抽出されるが、これに対し、クロム(III)はいかなるpHにおいてもほとんど抽出されない。その理由として、クロム(III)がこの抽出系の条件下において陽イオンとして存在し、カリウム-クラウンエーテル陽イオンとのイオン対を形成できないこと、クロム(III)とDC18C6との親和性が低いことが挙げられる。

以上の結果を基にして、クロム(VI)とクロム(III)の分離スキームを、クロム(VI)の最適抽出条件と合わせてFig. 2に示す。このスキームに従って分離を行った結果をTable 1に示す。クロム(III)は抽出されず、正抽出後の水相中に残るが、クロム(VI)は抽出され、逆抽出を行った後の水相中に定量的に検出されることが分かった。この

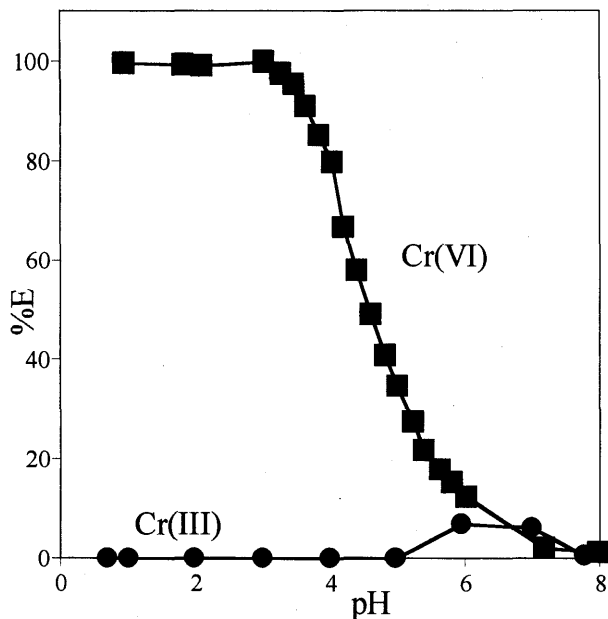


Fig. 1 Extraction behavior of Cr<sup>VI</sup> and Cr<sup>III</sup> as a function of pH

Aqueous phase: 10 ppm Cr(III), 10 ppm Cr(VI), 0.5 M potassium chloride and 0.1 M sulfuric acid; Organic phase: 0.01 M DC18C6 in 1,2-dichloroethane

Sample solution of Cr(III) and Cr(VI)

Cr(III) (0.02~20ppm), Cr(VI) (0.02~20ppm),  
0.5M KCl and 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 10ml

← 0.01M DC18C6 in 1,2-Dichloroethane. 10ml.

Shake for 5min  
Centrifuge (2000rpm for 5min)

Organic phase, Cr(VI)

[K(DC18C6)]<sup>+</sup>[HCrO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
DC18C6. 9ml

Aqueous phase, Cr(III)

Determine by ICP-AES

← 0.1M NH<sub>3</sub> aq. 9ml  
Shake for 5min  
Centrifuge (2000rpm for 5min)

Organic phase

DC18C6

Aqueous phase, Cr(VI)

Determine by ICP-AES

Fig. 2 Analytical scheme for the separation of Cr(VI) and Cr(III) by means of ion-pair extraction

結果, クロム(VI)とクロム(III)を効率的に分離することができ, それぞれの濃度を ICP-AES 等の機器分析法により定量することができる. この方法により分離操作を

Table 1 Separation of Cr<sup>VI</sup> and Cr<sup>III</sup> by solvent extraction

Metal added, ppm	Cr <sup>III</sup> found <sup>a)</sup> , ppm	Cr <sup>VI</sup> found <sup>b)</sup> , ppm
Cr <sup>III</sup> 20.0	20.0	—
Cr <sup>VI</sup> 20.0	—	19.5
Cr <sup>III</sup> 10.0 +	10.2	9.5
Cr <sup>VI</sup> 10.0		

a) Found in aqueous phase after extraction.

b) Found in aqueous phase after back-extraction.

Table 2 Separation of Cr<sup>VI</sup> from Cr<sup>III</sup> in high concentration

Metal added, ppm		Metal found, ppm	
Cr <sup>III</sup>	Cr <sup>VI</sup>	ICP-AES <sup>a)</sup>	Spectrophotometry <sup>b)</sup>
0	10	9.8	9.6
1000	0	0	0
1000	10	9.9	9.5
10000	10	10.4	9.6

a) ICP-AES can measure chromium concentration without distinction of its oxidation number.

b) Spectrophotometry using diphenylcarbazide can measure Cr<sup>VI</sup> concentration alone.

行い, ICP-AES で定量を行う場合, 検出限界は 0.006 ppm, 定量範囲は 0.013~2.0 ppm であるので, クロム(VI)の標準を添加することにより, 環境基準 (0.05 ppm) 以下のクロム(VI)の定量が行える. また, それぞれ 1 ppm のクロム(III)とクロム(VI)を含む混合試料の分離を行ったとき, クロム(III)の検出量は 0.975 ± 0.045 ppm (n = 5) であり, クロム(VI)の検出量は 0.935 ± 0.048 ppm (n = 5) であったため, 再現性が良いことも確かめられた.

次に高濃度のクロム(III)からのクロム(VI)の分離を検討した. 結果を Table 2 に示す. 実験は逆抽出後の水相中のクロムを, ICP-AES とジフェニルカルバジド吸光光度法の両方によって測定し, それぞれクロム(VI)とクロム(III)の合計濃度と, クロム(VI)の濃度を測定することで, クロム(VI)の ICP-AES における定量結果に重大な誤差を生じないかどうかを確認した. その結果, クロム(VI)の濃度に対して 1000 倍の濃度のクロム(III)を含む混合試料からでも, クロム(VI)を定量的に回収することが可能であることを確認した.

3.3 実試料中でのクロム(VI)とクロム(III)の分離

実際の環境試料中でのクロム(VI)とクロム(III)の分離を検討した.

初めに共存するイオンがクロム(VI)の抽出に対して与える影響について検討した結果を Table 3 に示す. その

Table 3 Effect of foreign ions

Ion	Added as	Tolerance limit, times	Notes
Na <sup>+</sup>	NaCl	1000	
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1000	
Al <sup>3+</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1000	*
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	10	*
Zn <sup>2+</sup>	ZnCl <sub>2</sub>	100	*
Fe <sup>3+</sup>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	700	*
Mn <sup>2+</sup>	MnSO <sub>4</sub>	1000	
Ni <sup>2+</sup>	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1000	
Cu <sup>2+</sup>	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1000	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	KNO <sub>3</sub>	1000	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1000	

Tolerance limit was set at the amounts of foreign ions required to cause a ±5% error in the recovery of 10 ppm Cr<sup>VI</sup>. \* Precipitation was observed during the back-extraction at pH 8.

結果、鉄、亜鉛、カドミウムがクロム(VI)の抽出定量に5%以上の負の妨害を示すことを確認した。この3元素の妨害については逆抽出中に沈殿を生ずることが認められたので、操作中にクロロ錯体陰イオン(FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>など)を形成することで、抽出中にクロム(VI)と競争的に抽出され、抽出妨害を起こしたことが予想される。カドミウム干渉が比較的大きいが、現実的には干渉を起こすほどの量のカドミウムを含む試料は考えられない。また、これ以外の化学種の妨害は見られなかった。

次にクロム(VI)とクロム(III)をスパイクした環境試料を用い、環境試料中でのクロム(VI)とクロム(III)の抽出分離を検討した(Table 4)。その結果、検討した環境試料中においてもクロム(VI)とクロム(III)を定量的に回収

Table 4 Recovery of Cr<sup>VI</sup> and Cr<sup>III</sup> in real samples

Sample solution	Recovery, % (n = 3)	
	Cr <sup>III</sup>	Cr <sup>VI</sup>
Tap water (Kanazawa University)	103 ± 1.2	98.8 ± 1.3
Pond water (Kanazawa University)	105 ± 1.0	99.0 ± 1.0
Sea water (Uchinada Town)	101 ± 1.2	96.0 ± 4.6

Spiked sample: 10 ppm Cr<sup>III</sup> and 10 ppm Cr<sup>VI</sup>

できたため、この分離法は、環境水試料中の微量クロム(VI)の定量にも十分適用できると考えられる。

(2001年3月, 日本化学会第79春季年会にて一部発表)

## 文 献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験法, p. 61 (1957).
- 2) E. Upor, M. Mohai, Gy. Novak: "Comprehensive Analytical Chemistry", Edited by G. Svehla, 20, p. 180 (1985), (Elsevier, Amsterdam).
- 3) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三: "最新原子吸光分析", II, p. 705 (1980), (廣川書店).
- 4) H. Koshima, H. Onishi: *Anal. Sci.*, **9**, 141 (1993).
- 5) V. V. Yakshin, O. M. Vil'kova, L. T. Makarova: *J. Anal. Chem.*, **53**, 409 (1998).
- 6) V. V. Yakshin, O. M. Vil'kova: *Russ. J. Inorg. Chem.*, **43**, 791 (1996).
- 7) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", 第2巻, p. 101 (1974), (共立出版).
- 8) T. Shen-Yang, L. Ke-An: *Talanta*, **33**, 775 (1986).